

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-138040

(43)Date of publication of application : 14.05.2003

(51)Int.Cl. C08J 5/18
B29C 55/02
C08K 7/06
C08L 77/10
G11B 5/733
// B29K 77:00
B29K105:12
B29L 7:00

(21)Application number : 2001-341957

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 07.11.2001

(72)Inventor : TSUKUDA AKIMITSU
ITO NOBUAKI

(54) AROMATIC POLYAMIDE FILM AND MAGNETIC RECORDING MEDIUM**(57)Abstract:****PROBLEM TO BE SOLVED:** To further improve rigidity and dimensional stability of an aromatic polyamide film.**SOLUTION:** The aromatic polyamide film contains 0.01-40 wt.% of a carbon nanotube wherein the elongation at break of at least one direction is not less than 5%.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 20.01.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 04.04.2006

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-138040

(P2003-138040A)

(43) 公開日 平成15年5月14日 (2003.5.14)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	ページ数 (参考)
C 0 8 J 5/18	C F G	C 0 8 J 5/18	4 F 0 7 1
B 2 9 C 55/02		B 2 9 C 55/02	4 F 2 1 0
C 0 8 K 7/06		C 0 8 K 7/06	4 J 0 0 2
C 0 8 L 77/10		C 0 8 L 77/10	5 D 0 0 6
G 1 1 B 5/733		C 1 1 B 5/733	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-341957 (P2001-341957)

(22) 出願日 平成13年11月7日 (2001.11.7)

(71) 出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72) 発明者 佃 明光

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72) 発明者 伊藤 伸明

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 芳香族ポリアミドフィルムおよび磁気記録媒体

(57) 【要約】

【課題】 芳香族ポリアミドフィルムの剛性、寸法安定性を更に向上させる。

【解決手段】 カーボンナノチューブを0.01~40重量%含有し、少なくとも一方向の破断伸度が5%以上である芳香族ポリアミドフィルムとする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 カーボンナノチューブを0.01～40重量%含有し、少なくとも一方向の破断伸度が5%以上である芳香族ポリアミドフィルム。

【請求項2】 少なくとも片面の高さ0.27 μ m以上の突起個数が400個/100cm²以下である、請求項1に記載の芳香族ポリアミドフィルム。

【請求項3】 請求項1または2に記載の芳香族ポリアミドフィルムの少なくとも片面に磁性層を設けてなる磁気記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、剛性、寸法安定性の改良された芳香族ポリアミドフィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】芳香族ポリアミドフィルムは、その優れた耐熱性、機械特性を活かして種々な用途に展開されている。特にパラ配向系の芳香族ポリアミドフィルムは剛性、強度等の機械特性が他のポリマーより優れているため、薄物化に非常に有利であり、プリンターリボン、磁気記録媒体、コンデンサー、太陽電池等の用途が考えられている。

【0003】しかしながら、薄膜化の進行、加工/製品使用時の条件過酷化に伴い、芳香族ポリアミドフィルムにも更なる高剛性化、寸法安定性の向上が求められてきている。そのため、従来より延伸倍率の高倍率化や、金属層を裏打ちするなどの試みがなされているが、伸度が低下してフィルムが脆くなったり、生産性が低下してコストが大幅に増加する等の問題があった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記従来の問題を解決し、剛性、寸法安定性に優れ、且つ生産性に優れた芳香族ポリアミドフィルムを提供することを目的とする。

【0005】

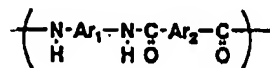
【課題を解決するための手段】かかる課題を解決するための本発明は、カーボンナノチューブを0.01～40重量%含有し、少なくとも一方向の破断伸度が5%以上である芳香族ポリアミドフィルムと特徴とするものである。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明の芳香族ポリアミドとしては、次の一般式(I)および/または一般式(II)で表わされる繰り返し単位を50モル%以上含むものを用いることが好ましく、70モル%以上からなるものを用いるとより好ましい。一般式(I)

【0007】

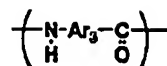
【化1】



一般式(II)

【0008】

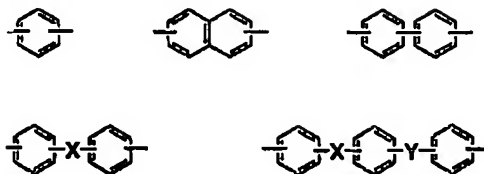
【化2】



ここで、Ar₁、Ar₂、Ar₃は、例えば、

【0009】

【化3】



などを用いることができ、また、X、Yは、-O-、-CH₂-、-CO-、-SO₂-、-S-、-C(C₂H₅)₂-、等から選択することができるが、これらに限定されるものではない。更にこれらの芳香環上の水素原子の一部が、フッ素や塩素、臭素などのハロゲン基(特に塩素)、ニトロ基、およびメチル基やエチル基、プロピル基などのアルキル基(特にメチル基)、メトキシ基やエトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基などのアルコキシ基などの置換基で置換されているものでもよく、また、重合体を構成するアミド結合中の水素が他の置換基によって置換されているものもよい。

【0010】特性面からは上記の芳香環がパラ配向位で結合されたものが、全芳香環の50モル%以上、好ましくは75モル%以上を占める重合体が、フィルムの剛性が高く耐熱性も良好となるため好ましい。ここで言うパラ配向位とは互い結合位が直線的になるものである。また芳香環上の水素原子の一部がハロゲン基(特に塩素)で置換された芳香環が全体の30モル%以上であると耐湿性が向上し、吸湿による寸法変化、剛性低下などの特性が改善されるために好ましい。

【0011】本発明の芳香族ポリアミドは、一般式(I)および/または一般式(II)で表される繰り返し単位を50モル%以上含むものが好ましいが、50モル%未満は他の繰り返し単位が共重合、またはブレンドされていても差し支えない。

【0012】本発明の芳香族ポリアミドフィルムは、カーボンナノチューブを0.01～40重量%含有する。カーボンナノチューブとは、繊維直径(D)として1～1,000nm程度、長さ(L)として0.1～1,000 μ m程度を有し、L/Dとして100～10,000程度の大きなアスペクト比を有する径の細長い炭素からなるチューブ状の炭素であり、1991年に偶然に発見されたものである。

【0013】カーボンナノチューブの製法は、アーク放電法、レーザー蒸着法、触媒化学気相成長法などで行われており、斎藤弥八、板東俊治著「カーボンナノチュー

「ブの基礎」(コロナ社)などで開示されている。カーボンナノチューブには、単層ナノチューブと多層ナノチューブの2種類があり、単層ナノチューブでは1枚のグラフェン(単原子層の炭素六角網面)が円筒状に閉じた単原子層厚さのチューブであり、本発明の場合、特に限定されないが、単層ナノチューブの方がカーボン繊維本数も1,014本/gと多いため、本発明の効果が得られやすいことから好ましい。具体的なカーボンナノチューブとしては、Hyperion社Graphite fibril(登録商標)、昭和電工品、さらにはASH社Pyrograf III(登録商標)などがよく知られているが、本発明の場合、アスペクト比が500~2,000程度の大きな値を有するHyperion社のものが特に好ましい。

【0014】本発明の芳香族ポリアミドフィルムは、カーボンナノチューブを0.01~40重量%含有する。含有量は好ましくは、0.03~20重量%、より好ましくは0.05~10重量%、更に好ましくは0.1~6重量%である。カーボンナノチューブの含有量が0.01重量%未満であると、剛性、寸法安定性向上の効果が得られないことがある。また、40重量%を超えると、フィルムが脆くなったり、表面が大きく粗れたりして実用性を失うことがある。

【0015】本発明の芳香族ポリアミドフィルムが、剛性、寸法安定性に優れる理由は以下のように考えられる。カーボンナノチューブは前述の如く、径が極めて小さく、且つアスペクト比が大きく、更に化学活性が高いため、芳香族ポリアミドと親和し、長径方向が面内方向を向くため、剛性、寸法安定性が高くなるものと考えられる。こうした効果は、他のポリマーでもある程度得られるものと思われるが、特に芳香族ポリアミドの場合、その効果が極めて大きい。これは、芳香族ポリアミドフィルム製造工程においては、ポリマー溶液を口金から支持体上にキャスト後、脱溶媒する工程で、厚み方向に収縮すると共に芳香族ポリアミドの分子鎖が面内方向に配向するが、この分子鎖の動きに連れられてカーボンナノチューブも面内方向に配向することによると考えられる。一方、通常滑剤として用いられる無機粒子(例えば、アルミナやシリカ)を添加しても、剛性、寸法安定性向上には大きく寄与しないが、この理由は上記考え方に従えば理解できるものである。

【0016】すなわち、芳香族ポリアミドそしてその製膜工程の特徴を十全に活用することにより、カーボンナノチューブの特長、効果を導出したものといえる。

【0017】しかしながらこうした効果を得るためには、芳香族ポリアミドフィルム中にカーボンナノチューブが良好に分散していることが重要である。

【0018】分散状態は不十分であれば、フィルムの特性を低下させてしまうことがあり、後述する分散方法に従うことが重要である。カーボンナノチューブが均一に

分散されないと、剛性、寸法安定性向上の効果が低くなるだけでなく、フィルムが極端に脆くなったり、表面に粗大突起が多数形成され、実用性を失うことがある。特に、以下に述べるような方法を用いることにより、破断伸度を5%以上とすることが可能となる。

【0019】芳香族ポリアミドフィルム中にカーボンナノチューブを均一に分散させる方法としては、特に限定されないが、以下の方法を好適に用いることができる。すなわち、芳香族ポリアミドポリマーを溶解する溶剤中にカーボンナノチューブを添加し、かかる溶液を溶剤の沸点以下で高速攪拌/分散した溶液を芳香族ポリアミドポリマー溶液に添加し、攪拌する方法である。使用する溶剤としてN-メチル-2-ピロリドン(以下、NMP)を例にとって具体的に説明する。

【0020】溶剤とカーボンナノチューブの組成比は、重量ベースで、カーボンナノチューブ/溶剤=0.1/99.9~20/80の範囲が分散性を向上させる上で好ましく、より好ましくは、0.5/99.5~15/85の範囲であり、更に好ましくは、2/98~12/88の範囲である。尚、カーボンナノチューブを溶剤に添加する時の添加速度は、溶剤重量に対し、0.01~2重量%/分、より好ましくは、0.1~1重量%/分であると、分散させやすくなるため好ましい。

【0021】次に、この混合溶液を、パドル翼、アンカー翼、ヘリカル翼などにより攪拌し、カーボンナノチューブの分散溶液を得る。ここで、混合温度が、50~180℃、より好ましくは、80℃~120℃であり、且つ攪拌翼の周速度が、0.25m/秒以上、より好ましくは、2.5m/秒以上であるとカーボンナノチューブがNMPとの化学的親和性を獲得し、ポリマーへの分散性が良好となるため好ましい。混合温度が50℃未満であると、カーボンナノチューブと溶剤がなじみにくくなることがあり、180℃を超えると突沸によりカーボンナノチューブが凝集することがある。また、攪拌翼の周速度が、0.25m/秒未満であると、均一分散出来ないことがある。周速度の上限は特に限定されるものではないが、高すぎると温度制御が困難になるため、10m/秒程度である。また、攪拌時間は、10分~360分、より好ましくは30分~120分であると分散性良好となるため好ましい。

【0022】また、超音波分散器、ホモジナイザー等の分散手法をとっても差し支えなく、攪拌と併用しても差し支えない。

【0023】本発明の芳香族ポリアミドフィルムの少なくとも一方向の破断伸度は、5%以上である。破断伸度が5%未満であると、フィルムが脆く実用性を失うことがある。破断伸度は好ましくは、少なくとも一方向について10%以上であり、より好ましくは15%以上である。破断伸度の上限は特に限定されるものではないが、本発明の芳香族ポリアミドフィルムの場合、80%程度

である。また、破断伸度は、全ての方向について本願範囲を充たすことが好ましいのはいうまでもない。

【0024】本発明の芳香族ポリアミドフィルムは、少なくとも片面の高さ0.27 μ m以上の粗大突起が400個/100cm²以下であると、磁気記録媒体のベースフィルム等に使用されたとき、出力特性が良好となるため好ましい。より好ましくは、200個/100cm²以下であり、更に好ましくは50個/100cm²以下である。

【0025】本発明のフィルムには、カーボンナノチューブの他に、本発明の目的を阻害しない範囲で、有機高分子体を含有する粒子、無機物からなる粒子、酸化防止剤、熱安定剤、滑剤、紫外線吸収剤が含有されていてもよい。

【0026】本発明のフィルムは、厚みが1~25 μ mの範囲内であると、本発明の効果をより奏することができるので好ましい。より好ましくは1~12 μ mの範囲内、更に好ましくは1~6 μ mの範囲内である。

【0027】本発明のフィルムは、少なくとも一方向の引張りヤング率が7GPa以上であることが、近年ますます顕著になってきている基材フィルムの薄膜化を達成するため好ましい。例えば磁気テープの出力は、テープとヘッドとのヘッドタッチ性の向上に伴って上がるが、そのために基材フィルムの高ヤング率化が求められる。記録方法が固定ヘッド式の場合は長手方向の、ヘリカルスキャン方式の場合は幅方向の高ヤング率化が特に必要であり、基材フィルムのいずれの方向も7GPa未満であれば、いずれの記録方式を採用しても高出力が得られにくくなる。なお、本発明のフィルムの少なくとも一方向のヤング率は、より好ましくは9GPa以上、更に好ましくは11GPa以上である。ヤング率が高すぎるとフィルムが脆くなるおそれがあるため、通常上限としては35GPa程度である。もちろん、長手方向と幅方向の両方、さらには全ての方向のヤング率が7GPa以上であることが好ましいのはいうまでもない。

【0028】さらに、本発明のフィルムの吸湿率は、5%以下、より好ましくは3%以下、更に好ましくは2%以下であると、湿度変化によるフィルムの伸縮が抑えられ、良好な加工適性、製品特性を保てるので好ましい。また、吸湿率を大幅に低下させようとした場合に他のフィルム特性を損なう可能性があるため、下限としては0.3%程度がよい。ここでいう吸湿率とは、フィルムを200℃のオープン中で1時間乾燥させた後の重量(W0)と、そのフィルムを25℃、75RH%の環境下に48時間静置後の重量(W1)との差を吸湿重量(W1-W0)とし、これをW0で除した値を百分率で表したものをいう。

【0029】本発明のフィルムは、フレキシブルプリント基板、コンデンサー、プリンタリボン、音響振動板、太陽電池のベースフィルムなど種々の用途に好ましく用

いられるが、少なくとも片面に磁性層を設けた磁気記録媒体として用いられると、フィルムの剛性、寸法安定性が良好なため、加工適性が高く、また、磁気特性の高い磁気記録媒体となるため、特に好ましい。

【0030】磁気記録媒体の形態は、ディスク状、カード状、テープ状等特に限定されないが、本発明の芳香族ポリアミドフィルムの優れた表面性、高ヤング率を活かした薄膜化に対応するため、芳香族ポリアミドフィルムからなる支持体の厚みが6.5 μ m以下、幅が2.3~13mm、長さが200m/巻以上、最短記録波長が0.7 μ m以下、トラックピッチが10 μ m以下の長尺、高密度の磁気テープとした時に優れた平面性と高い磁気特性を発現する効果をより一層奏することができるので特に好ましい。

【0031】また本発明の磁気記録媒体は、民生用、プロ用、D-1やD-2、D-3等の放送局用、デジタルビデオカセット、DDS-2や3、4、データ8mm、QIC、AIT、DLT、LTO、“m o m m o t h”等のデータストレージ用途に好適に用いることができるが、高記録密度化が重視されるデータストレージ用途に最適に用いることができる。

【0032】また磁性層の形成法は、酸化鉄、メタル粉等の磁性粉を熱硬化性、熱可塑性あるいは放射線硬化性などのバインダーと混練し塗布、乾燥を行う塗布法、Ni、Co、Cr、Fe、 γ -Fe₂O₃などの金属またはそれらの合金を蒸着、スパッタリング、イオンプレーティング法などにより基材フィルム上に直接磁性金属薄膜層を形成する乾式法のいずれの方式も採用できるが、本発明の効果をより一層奏するためには乾式法で形成されることが好ましい。乾式法を採用した場合、得られた磁気記録媒体の更なる耐久性向上、滑り性付与を目的としてダイヤモンド・ライク・コーティングのような保護層、更にその上に潤滑層が形成されることがある。

【0033】また、磁化方式については、水平磁化、垂直磁化のいずれをも問わず、更に光記録テープにも好適に使用できる。

【0034】また、本発明のフィルムは、単層であっても、多層であっても差し支えない。芳香族ポリアミドを用いる場合、例えば2層の場合には、重合した芳香族ポリアミド溶液を二分し、少なくとも一方に本発明で使用するポリマーを積層する。さらに3層以上の場合も同様である。これら積層の方法としては、たとえば、口金内での積層、複合管での積層や、一旦1層を形成しておいてその上に他の層を形成する方法などがある。

【0035】次に本発明のフィルムの製造法について記すが、これに限定されるものではない。

【0036】まず芳香族ポリアミドであるが、酸クロリドとジアミンから得る場合には、N-メチルピロリドン(NMP)、ジメチルアセトアミド(DMAc)、ジメチルホルムアミド(DMF)などの非プロトン性有機極

性溶媒中で、溶液重合したり、水系媒体を使用する界面重合などで合成するとよい。この時、低分子量物の生成を抑制するため、反応を阻害するような水、その他の物質の混入は避けるべきであり、効率的な攪拌手段をとることが好ましい。また、原料の当量性は重要であるが、製膜性を損なう恐れのある時は、適当に調整することができる。また、溶解助剤として塩化カルシウム、塩化マグネシウム、塩化リチウム、臭化リチウム、硝酸リチウムなどの無機塩を添加しても良い。

【0037】単量体として芳香族ジ酸クロリドと芳香族ジアミンを用いると塩化水素が副生するが、これを中和する場合には、水酸化カルシウム、炭酸カルシウム、炭酸リチウムなどの周期律表Ⅰ族かⅡ族のカチオンと、水酸化物イオン、炭酸イオンなどのアニオンとからなる塩に代表される無機中和剤、またエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、アンモニア、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、ジエタノールアミンなどの有機中和剤を使用するとよい。また、基材フィルムの温度特性を改善する目的で、塩化ベンゾイル、無水フタル酸、酢酸クロリド、アニリン等を重合の完了した系に添加し、ポリマーの末端を封鎖しても良い。また、イソシアネートとカルボン酸との反応は、非プロトン性有機極性溶媒中、触媒の存在下で行うことが好ましい。

【0038】カーボンナノチューブの添加時期については、前述したカーボンナノチューブ／溶剤の分散溶液を重合前の溶液に添加しても、また、ポリマー調製途中、最終ポリマーの何れの時期に添加しても差し支えない。

【0039】これらのポリマー溶液はそのまま製膜原液として使用してもよく、あるいはポリマーを一度単離してから上記の有機溶媒や、硫酸等の無機溶剤に再溶解してブレンド用原液を調製してもよい。

【0040】上記のように調製された製膜原液は、汙過精度が $10\mu\text{m}$ 以下のフィルターによって汉過された後、いわゆる溶液製膜法によりフィルム化が行なわれる。溶液製膜法には乾湿式法、乾式法、湿式法があり何れの方法でも差し支えないが、本発明の芳香族ポリアミドフィルムを得るためには、芳香族ポリアミド、カーボンナノチューブの面内への配向を制御し易い点で、乾湿式、または乾式法が好ましい。以下に、乾湿式法を例にとって説明する。

【0041】乾湿式法で製膜する場合は該原液を口金からドラム、エンドレスベルト等の支持体上に押し出して薄膜とし、次いでかかる薄膜層から溶媒を飛散させ薄膜が自己保持性をもつまで乾燥する。乾燥温度は、 $100\sim 200^{\circ}\text{C}$ が好ましく、より好ましくは $120\sim 180^{\circ}\text{C}$ である。乾燥温度が 200°C を超えると、フィルム表面が荒れたり、機械特性が低下することがある。

【0042】こうして自己支持性を得たフィルムは、次いで湿式工程に導入される。湿式浴は一般に水系媒体からなるものであり、水の他に有機、無機の溶剤や無機塩

等を含含有していてもよい。該浴温度は通常 $0\sim 100^{\circ}\text{C}$ で使用され、湿式浴を通すことでフィルム中に含有された塩類、溶媒の抽出が行なわれる。ここで湿式浴に導入されるときフィルムは未だ充分な表面硬度を持っていないため、湿式浴媒体にコンタミ等があるとフィルム表面の付着し表面性が悪化する。このため湿式浴に使用される媒体は、汉過精度 $6,000\text{nm}$ 以下、好ましくは $5,000\text{nm}$ 以下、更に好ましくは $3,000\text{nm}$ 以下のフィルターを通して供給されることが好ましい。これら湿式浴全体を通過する時間はフィルムの厚みにもよるが $10\text{秒}\sim 30\text{分}$ である。さらに必要に応じフィルムの長手方向に延伸が行なわれる。

【0043】湿式工程を経たフィルムは水分を乾燥後、テンターにて乾燥・熱処理、幅方向への延伸が行われる。熱処理温度は $200\sim 350^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $250\sim 300^{\circ}\text{C}$ で行うことが、フィルムの平面性を向上させる上で好ましく、また、横方向の延伸倍率は $1.15\sim 2.0$ 倍、好ましくは $1.2\sim 1.8$ 倍の範囲内であることがフィルムの剛性を高める上で好ましい。

【0044】次に、本発明に関連する種々の特性値について、その測定法および評価基準を説明する。

(1) 引張ヤング率、破断伸度

ロボットテンシロンRTA（オリエンテック社製）を用いて 20°C 、相対湿度 60% において測定した。試験片は 10mm 幅で 50mm 長さ、引っ張り速度は $300\text{mm}/\text{分}$ である。ただし、試験を開始してから加重が 0.98N を通過した点を伸びの原点とした。

【0045】また、（（フィルムが破断したときの長さ： mm －初期試料長： 50mm ）／ 50mm ） $\times 100(\%)$ を伸度とした。

【0046】尚、測定 n 数は5本であり、その測定結果から最大値と最小値を除いたものの算術平均値をヤング率、伸度とした。

(2) カーボンナノチューブの含有量

フィルムを秤量後（P0）、フィルムを溶解する溶媒（NMP、硫酸等）に溶解させ、目開き $1\mu\text{m}$ 以下の汉紙（フィルター）で汉過し、残渣を上記溶媒、水、メタノールで洗浄後、乾燥して残渣量を秤量し（P1）、 $(P1/P0)\times 100(\%)$ を含有量とした。

【0047】また、上記方法が適用困難な場合は、 600°C での熱減量から含有量を求めても差し支えない。

(3) 高さ $0.27\mu\text{m}$ 以上の粗大突起

フィルム表面 10cm^2 以上を実体顕微鏡により、偏光下で異物を観察し、マーキングする。マーキングした異物の高さを波長 546nm で多重干渉計を用いて観測し、干渉縞が1重環以上のものの個数を 100cm^2 当たりの個数に換算する。

(4) 熱収縮率

JIS-C2318に従って、測定した。

【0048】試料サイズ：幅 10mm 、標線間隔 150

mm

測定条件：温度250℃、処理時間10分、無荷重状態
100℃熱収縮率を次式より求めた。

$$【0049】熱収縮率(\%) = [(L_0 - L) / L_0] \times 100$$

L₀：加熱処理前の標線間隔

L：加熱処理後の標線間隔

(5) 寸法安定性(クリープコンプライアンス)

下記の測定装置および測定条件に基づき、30分後のフィルム伸び量を測定した。

【0050】測定装置：真空理工(株)製TMA TM-3000(加熱制御部TA-1500)

試料サイズ：幅4mm、試長15mm

温度：50℃

荷重：28MPa

フィルムの伸縮量(ΔL：％表示)は、カノーパス電子(株)製ADコンバーターADX-98Eを介して、日本電気(株)製パーソナルコンピューターPC-9801により求め、次式からクリープコンプライアンスを算出した。

$$【0051】クリープコンプライアンス(GPa^{-1}) = (\Delta L / 100) / 0.028$$

【0052】

【実施例】次に実施例に基づき本発明を説明するが、これらに限定されるものではない。

(実施例1) NMPに芳香族ジアミン成分として85モル％に相当する2-クロルパラフェニレンジアミンと、15モル％に相当する4,4'-ジアミノジフェニルエーテルとを溶解させ、これに99モル％に相当する2-クロルテレフタル酸クロリドを添加し、2時間攪拌して重合を完了した。これを水酸化リチウムで中和して、ポリマ濃度10重量％、粘度300Pa・sの芳香族ポリアミド溶液を得た。

【0053】一方、パドル翼を有する釜中にNMP中を仕込み、次いでカーボンナノチューブ(Hyperion社のGraphite Fibril、繊維直径=10nm、アスペクト比=1,000、比表面積=10¹⁴mm²/g)を添加速度1.0％/分で、カーボンナノチューブ/NMP=15/85となるように添加し、温度100℃、攪拌周速3m/秒で、120分攪拌分散を行った。

【0054】このカーボンナノチューブ/NMP溶液

を、上記芳香族ポリアミド溶液に、カーボンナノチューブ濃度がポリマーに対して、6重量％となるように添加し、60℃で2時間攪拌し、製膜原液とした。

【0055】次いで、この製膜原液を濾過精度5μmのフィルターを通した後、厚さ1mmのステンレス板上にアプリケーションを用いて流延し、120℃の熱風オーブン中で6分間乾燥後、ステンレス板から剥離し、四辺を枠に固定した。続いて濾過精度15μmのフィルターを通した40℃の流水中に10分間浸漬後、280℃の熱風オーブン中で1分間熱処理を行い、厚さ5μmの芳香族ポリアミドフィルムを得た。

【0056】得られたフィルムの物性を表1に示す。カーボンナノチューブを含有しないフィルム(比較例1)と較べて、ヤング率、寸法安定性、熱収縮率が大きく改善され、且つ、破断伸度、粗大突起は同等レベルとなり、本発明の効果が実証された。

(実施例2～6) カーボンナノチューブの含有量を変える他は、実施例1と同様にして芳香族ポリアミドフィルムを得た。得られたフィルムの物性を表1に示す。何れも、比較例1と較べ、剛性、寸法安定性が向上した。

(比較例1) カーボンナノチューブを添加しない他は、実施例1と同様にして芳香族ポリアミドフィルムを得た。得られたフィルムの物性を表1に示す。

(比較例2) カーボンナノチューブの含有量を0.001重量％とした他は、実施例1と同様にして芳香族ポリアミドフィルムを得た。得られたフィルムの物性を表1に示す。カーボンナノチューブの添加量が低いため、比較例1と同様の特性しか得られなかった。

(比較例3) カーボンナノチューブの含有量を45重量％とした他は、実施例1と同様にして芳香族ポリアミドフィルムを得た。得られたフィルムの物性を表1に示す。比較例1と較べて破断伸度、粗大突起が悪化しているだけでなく、寸法安定性、剛性、熱収の改善も見られなかった。

(比較例4) カーボンナノチューブの分散処理を行わなかった以外は、実施例1と同様にして芳香族ポリアミドフィルムを得た。得られたフィルムの物性を表1に示す。フィルム中には、カーボンナノチューブの粗大凝集物が数多く見られ、フィルム特性も却って悪化したものであった。

【0057】

【表1】

【表1】

	カーボンナノチューブ 含有量(%)	分散処理	破断伸度 (%)	粗大突起数 (個/100cm ²)	吸湿率 (%)	ヤング率 (GPa)	寸法安定性 (1/GPa)	熱収縮率 (%)
実施例1	6	有り	33/37	28	1.2	13.5/13.3	0.13/0.14	0.7/0.3
実施例2	0.05	有り	41/38	24	1.6	10.9/10.8	0.21/0.22	0.9/0.8
実施例3	0.1	有り	40/41	24	1.6	11.4/11.5	0.17/0.18	0.6/0.6
実施例4	2	有り	35/40	38	1.3	12.1/12.0	0.15/0.16	0.4/0.4
実施例5	20	有り	15/13	84	1.2	13.7/13.8	0.14/0.13	0.2/0.3
実施例6	38	有り	5/7	220	1.3	13.6/13.8	0.13/0.15	0.2/0.3
比較例1	0	-	44/35	24	1.7	9.5/9.5	0.26/0.27	1.3/1.3
比較例2	0.001	有り	44/43	28	1.7	9.4/9.5	0.27/0.27	1.3/1.2
比較例3	45	有り	3/2	300	1.8	10.1/9.9	0.26/0.27	1.1/1.4
比較例4	6	なし	2/4	480	1.7	7.6/8.3	0.31/0.33	1.3/1.4

【0058】

【発明の効果】本発明の芳香族ポリアミドフィルムは、カーボンナノチューブを含有することにより、芳香族ポリアミドフィルムの剛性、寸法安定性を更に高めるもの

とすることができる。本発明のフィルムは、磁気記録媒体分野、電気電子分野、包装分野等のいずれの用途にも好適に用いることができるが、特に、磁気記録媒体用ベースフィルムとして好適に用いることができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

(参考)

// B 2 9 K 77:00

B 2 9 K 77:00

105:12

105:12

B 2 9 L 7:00

B 2 9 L 7:00

Fターム(参考) 4F071 AA54 AB03 AF21Y AH14

BC01 BC14

4F210 AA29 AB25 AC05 AF16 AG01

AH38 QA08 QC05 QD01 QG01

QG17 QS01 QW05

4J002 CL001 DA016 FA036 FA056

GS01

5D006 CB03 CB06 CB07 FA02 FA03

FA04